



Docket No. 241072US-2SRD

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Naoki SHUTOH, et al.

GAU: 1753

SERIAL NO: 10/629,624

EXAMINER: FICK, A. D.

FILED: July 30, 2003

FOR: THERMOELECTRIC MATERIAL AND THERMOELECTRIC ELEMENT

SUBMISSION NOTICE REGARDING PRIORITY DOCUMENT(S)

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Certified copies of the Convention Application(s) corresponding to the above-captioned matter:

☒ are submitted herewith

☐ were filed in prior application filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT P.C.


Eckhard H. Kuesters
Registration No. 28,870

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 11/04)

Joseph E. Wrkich
Registration No. 53,796

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 2 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 0 1 2 9 4
Application Number:

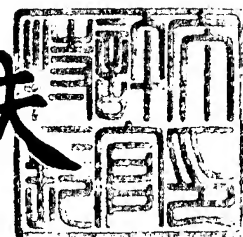
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 0 1 2 9 4]

出 願 人 株式会社東芝
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 4 7 5 9



【書類名】 特許願

【整理番号】 A000302571

【提出日】 平成15年 7月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 35/14

【発明の名称】 熱電変換材料および熱電変換素子

【請求項の数】 11

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研
 究開発センター内

 【氏名】 首藤 直樹

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研
 究開発センター内

 【氏名】 桜田 新哉

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝一丁目 1 番 1 号 株式会社東芝本社事業所
 内

 【氏名】 近藤 成仁

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町 2 丁目 4 番地 株式会社東
 芝京浜事業所内

 【氏名】 竹澤 伸久

【特許出願人】

 【識別番号】 000003078

 【氏名又は名称】 株式会社 東芝

**【代理人】****【識別番号】** 100058479**【弁理士】****【氏名又は名称】** 鈴江 武彦**【電話番号】** 03-3502-3181**【選任した代理人】****【識別番号】** 100091351**【弁理士】****【氏名又は名称】** 河野 哲**【選任した代理人】****【識別番号】** 100088683**【弁理士】****【氏名又は名称】** 中村 誠**【選任した代理人】****【識別番号】** 100108855**【弁理士】****【氏名又は名称】** 蔵田 昌俊**【選任した代理人】****【識別番号】** 100084618**【弁理士】****【氏名又は名称】** 村松 貞男**【選任した代理人】****【識別番号】** 100092196**【弁理士】****【氏名又は名称】** 橋本 良郎**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2002-328628**【出願日】** 平成14年11月12日

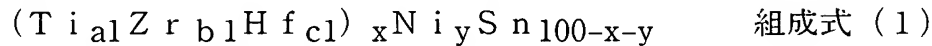
【先の出願に基づく優先権主張】**【出願番号】** 特願2003- 90186**【出願日】** 平成15年 3月28日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 011567**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9705037**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱電変換材料および熱電変換素子

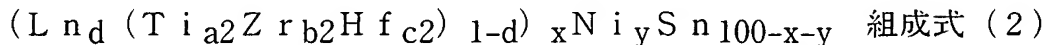
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記組成式 (1) で表わされ、M g A g A s 型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする熱電変換材料。



(上記組成式 (1) 中、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 1$ 、 $a1 + b1 + c1 = 1$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である。)

【請求項 2】 下記組成式 (2) で表わされ、M g A g A s 型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする熱電変換材料。



(上記組成式 (2) 中、L n は Y および希土類元素からなる群から選択される少なくとも一種であり、 $0 \leq a2 \leq 1$ 、 $0 \leq b2 \leq 1$ 、 $0 \leq c2 \leq 1$ 、 $a2 + b2 + c2 = 1$ 、 $0 < d \leq 0.3$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である。)

【請求項 3】 前記組成式 (1) または (2) における T i、Z r および H f の一部が、V、N b、T a、C r、M o、および W からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱電変換材料。

【請求項 4】 前記組成式 (1) または (2) における N i の一部が、M n、F e、C o、および C u からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料。

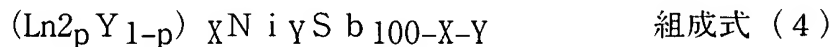
【請求項 5】 前記組成式 (1) または (2) における S n の一部が、A s、S b、B i、G e、P b、G a および I n からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料。

【請求項 6】 下記組成式 (3) で表わされ、M g A g A s 型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする熱電変換材料。



(上記組成式(3)中、Ln1は、Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Uの中から選ばれる少なくとも一種であり、 $30 \leq X \leq 35$ 、 $30 \leq Y \leq 35$ である。)

【請求項7】 下記組成式(4)で表わされ、MgAgAs型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする熱電変換材料。



(Ln2は、Sc, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Uの中から選ばれる少なくとも一種であり、 $0.001 \leq P \leq 0.999$ 、 $30 \leq X \leq 35$ 、 $30 \leq Y \leq 35$ である。)

【請求項8】 前記組成式(3)におけるLn1の一部または前記組成式(4)におけるLn2の一部がTi, Zr, Hf, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Be, Mg, Ca, Sr, Baからなる群より選ばれる少なくとも一種で置換されていることを特徴とする請求項6または7に記載の熱電変換材料。

【請求項9】 前記組成式(3)または(4)におけるNiの一部がV, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Znからなる群より選ばれる少なくとも一種で置換されていることを特徴とする請求項6ないし8のいずれか1項に記載の熱電変換材料。

【請求項10】 前記組成式(3)または(4)におけるSbの一部がAl, Si, Ga, Ge, As, In, Sn, Pb, Biからなる群より選ばれる少なくとも一種で置換されていることを特徴とする請求項6ないし9のいずれか1項に記載の熱電変換材料。

【請求項11】 交互に直列に接続されたp型熱電変換材料およびn型熱電変換材料を含み、前記p型熱電変換材料および前記n型熱電変換材料の少なくとも一方は、請求項1ないし10のいずれか1項に記載の熱電変換材料を含むことを特徴とする熱電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱電変換材料に係り、特にMgAgAs型結晶構造を有するハーフ

ホイスラー化合物を主相とする熱電変換材料、およびこれを用いた熱電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球環境問題に対する意識の高揚から、フロンレス冷却であるペルチェ効果を利用した熱電冷却素子に関する関心が高まってきている。地球温暖化問題から二酸化炭素排出量を削減するために、未利用廃熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する熱電発電素子に対する関心もまた、同様に高まりつつある。

【0003】

このような熱電変換素子に用いられる p 型や n 型の熱電冷却材料および熱電発電材料には、効率の高さから、Bi-Te 系の単結晶構造あるいは多結晶構造のものが多く用いられる。室温より高温の条件下で使用される熱電材料においても、効率の高さから p 型および n 型のいずれにも Pb-Te 系材料が用いられている。

【0004】

Pb-Te 系材料に含有されている Pb (鉛) は、人体にとって有毒有害であり、また地球環境問題の観点からも好ましくない。Bi-Te 系材料には、一般的に不純物として Se が添加されており、これも人体にとって有毒有害な元素である。地球環境問題の観点からも、Se は好ましくない。さらに、こうした材料系に用いられている Te は地球上の埋蔵量が非常に少なく、資源的に供給上の困難がある。このため、Bi-Te 系材料および Pb-Te 系材料よりも効率が高く、しかも無害な熱電変換材料が求められている。

【0005】

ハーフホイスラー化合物は、化学式 ABX で表わされ、立方晶系の $MgAgAs$ 型結晶構造の金属間化合物であり、 AX の $NaCl$ 型結晶格子に B 原子が挿入された構造である。こうした構造を有する化合物は室温で高いゼーベック係数を有し、例えば $TiNiSn$ は $-142 \mu V/K$ 、 $ZrNiSn$ は $-176 \mu V/K$ 、また、 $HfNiSn$ は $-124 \mu V/K$ と報告されている (例えば、非特許文献 1 参照)。

【0006】

なお、熱電変換材料の性能指数 Z は、下記数式 (1) 式で表される。

【0007】

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa \quad (1)$$

上記数式 (1) 中、 α は熱電変換材料のゼーベック係数、 σ は熱電変換材料の導電率であり、 κ は熱電変換材料の熱伝導率である。導電率 σ の逆数は、電気抵抗率 ρ として表わされる。

【0008】

Z は温度の逆数の次元を有し、この性能指数 Z に絶対温度を乗ずると無次元の値となる。この値 ZT は、無次元性能指数と呼ばれ、熱電変換材料の熱電変換効率に相関関係を有して、この ZT の大きな材料ほど熱電変換効率は大きくなる。すなわち、熱を通しにくく、電気をよく通して、熱起電力が大きい材料ほど高効率な熱電変換材料となる。例えば、現在知られている材料の中で最も大きな無次元性能指数を有する Bi-Te 系の無次元性能指数は、300 K で約 1.0 である。

【0009】

前述したハーフホイスラー化合物 $ZrNiSn$ は、室温で $-176 \mu V/K$ という高いゼーベック係数を有しているものの、室温での抵抗率が $11 m\Omega cm$ と大きく、また熱伝導率も $8.8 W/mK$ と大きい。このため、無次元性能指数 ZT は 0.010 と小さく、熱電変換効率は小さいことが報告されている。 $TiNiSn$ および $HfNiSn$ では、熱電変換効率はさらに小さく、 $TiNiSn$ で 0.007 程度であり、 $HfNiSn$ では 0.005 に留まる。

【0010】

一方、希土類を含むハーフホイスラー化合物としては、例えば $HoPdSb$ が報告されている (例えば、非特許文献 2 参照)。この $HoPdSb$ は、室温におけるゼーベック係数は $150 \mu V/K$ であり、熱伝導率は $6 W/mK$ と $ZrNiSn$ よりやや小さいものの、やはり抵抗率が $9 m\Omega cm$ と大きいため、無次元性能指数 ZT は 0.01 に留まる。 $Ho_{0.5}Er_{0.5}PdSb_{1.05}$ 、 $Er_{0.25}Dy_{0.75}Pd_{1.02}Sb$ 、および $Er_{0.25}Dy_{0.75}PdSb_{1.05}$ には、室温における無次

元性能指数は小さく、それぞれ 0.04、0.03、および 0.02 と報告されている。

【0011】

【非特許文献 1】

J. Phys. : Condens. Matter 11 1697-1709 (1999)

【0012】

【非特許文献 2】

Appl. Phys. Lett., 74, 1414-1417 (1999)

【0013】

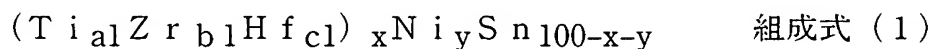
【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題に鑑み、ハーフホイスラー化合物を主相とする材料において、高いゼーベック係数と低い抵抗率とを維持しつつ熱伝導率を十分に低減して、無次元性能指数 ZT の大きな熱電変換材料、およびこれを用いた熱電変換素子を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

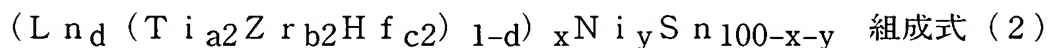
本発明の一態様にかかる熱電変換材料は、下記組成式 (1) で表わされ、 $MgAgAs$ 型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする。



(上記組成式 (1) 中、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 1$ 、 $a1 + b1 + c1 = 1$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である。)

本発明の他の態様にかかる熱電変換材料は、下記組成式 (2) で表わされ、 $MgAgAs$ 型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする。

【0015】



(上記組成式 (2) 中、 Ln は Y および希土類元素からなる群から選択される少なくとも一種であり、 $0 \leq a2 \leq 1$ 、 $0 \leq b2 \leq 1$ 、 $0 \leq c2 \leq 1$ 、 $a2 + b2 + c2 = 1$ 、

$0 < d \leq 0.3$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である。)

本発明の他の態様にかかる熱電変換材料は、下記組成式(3)で表わされ、MgAgAs型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする。

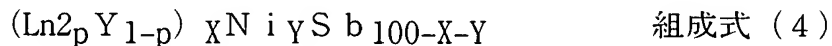
【0016】



(上記組成式(3)中、Ln1は、Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Uの中から選ばれる少なくとも一種であり、 $30 \leq X \leq 35$ 、 $30 \leq Y \leq 35$ である。)

本発明の他の態様にかかる熱電変換材料は、下記組成式(4)で表わされ、MgAgAs型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする。

【0017】



(Ln2は、Sc, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Uの中から選ばれる少なくとも一種であり、 $0.001 \leq P \leq 0.999$ 、 $30 \leq X \leq 35$ 、 $30 \leq Y \leq 35$ である。)

本発明の一形態にかかる熱電変換素子は、交互に直列に接続されたp型熱電変換材料およびn型熱電変換材料を含み、前記p型熱電変換材料および前記n型熱電変換材料の少なくとも一方は、前述の熱電変換材料を含むことを特徴とする。

【0018】

以下、本発明の実施形態を説明する。

【0019】

一般に熱の伝導は、フォノン、すなわち結晶格子振動の伝播によるものと、導電キャリア、すなわち自由電子の移動によるものとに分けられる。したがって、熱伝導率 κ は下記数式(2)式で表される。

【0020】

$$\kappa = \kappa_{\text{ph}} + \kappa_{\text{el}} \quad \text{数式(2)}$$

上記数式(2)中、 κ_{ph} は格子熱伝導率、 κ_{el} は電子熱伝導率である。

【0021】

電子熱伝導率 κ_{el} は、ビーデマンフランツ則により下記数式(3)式で表され

る。

【0022】

$$\kappa_{el} = L T \sigma \quad \text{数式 (3)}$$

上記数式 (3) 中、 σ は導電率、 T は絶対温度、また L はローレンツ因子であり、下記数式 (4) で表わされる。

【0023】

$$L = (\pi^2 / 3) (k_B / e)^2 \quad (4)$$

上記数式 (4) 中、 k_B はボルツマン定数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$) であり、 e は電子の電荷量 ($-1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$) である。

【0024】

したがって、ローレンツ因子は定数となり、その値は $2.44 \times 10^{-8} \text{ V}^2 / \text{K}^2$ である。上記数式 (3) 式に示されるように、電子熱伝導率 κ_{el} は絶対温度および導電率に比例することから、同一温度で電子熱伝導率を小さくするためには、導電率を小さくする必要がある。

【0025】

しかしながら、上記数式 (1) 式からわかるように、無次元性能指数 ZT を大きくするためには導電率を大きくしなければならない。したがって、電子熱伝導率を小さくして全体の熱伝導率 κ を低減し、それによって無次元性能指数を大きくすることはできない。また、上記数式 (3) 式からわかるように、導電率が温度依存性をもたず温度変化に対して一定だとすると、電子熱伝導率は温度に比例して増加する。そのため、格子熱伝導率が温度依存性をもたず一定であっても、上記数式 (2) 式より全体の熱伝導率 κ は温度が高い領域ほど大きくなり、無次元性能指数は小さくなってしまう。

【0026】

以上から、全体の熱伝導率 κ を低減して無次元性能指数 ZT を大きくするためには、格子熱伝導率 κ_{ph} をいかに小さくするかが重要である。格子熱伝導率は、結晶格子の種類、構成される元素に大きく依存し、格子の規則性を乱すことによって低下させることができる。ハーフホイスラー構造を持つ MNiSn においては M として Ti , Zr , Hf を単独に用いた場合には格子熱伝導率は $6.7 \sim 9$

3 W/mKである。

【0027】

本発明者らは鋭意研究した結果、図1に示されるハーフホイスラー構造を有するMNiSnにおいて、Aサイトの原子の原子半径不規則性を導入することによって、熱伝導率をさらに低減できることを見出した。なお、図1中、参照符号1, 2, 3は、それぞれA元素(M)、B元素(Ni)およびX元素(Sn)を表わし、参照符号4は空孔を表わす。

【0028】

具体的には、Aサイトにある原子がTi, Zr, Hf全てを含むようにすることにより、原子半径および原子量の不均一性によるフォノンの散乱、および結晶格子の大きさに不均一性を生じさせて、熱伝導率を大幅に低減することを可能とした。

【0029】

さらに、Aサイトにある原子がTi, Zr, Hf全てを含むようにすることは、フェルミ面近傍における電子密度分布変化を急峻にし、ゼーベック係数の増加にも効果があることを本発明者らは見いだした。

【0030】

すなわち、本発明の一形態にかかるn型の熱電変換材料は、下記組成式(1)で表わされ、MgAgAs型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする。

【0031】



Aサイトにある原子がTi, Zr, Hf全てを含むようにするために、前記組成式(1)における $a1$, $b1$, $c1$ は、0より大きいことが必要である。したがって、 $a1$, $b1$, $c1$ の数値は、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 1$ 、 $a1 + b1 + c1 = 1$ に規定される。さらにより好ましくは、 $0.1 < a1 < 0.9$ 、 $0.1 < b1 < 0.9$ 、 $0.1 < c1 < 0.9$ 、 $a1 + b1 + c1 = 1$ に規定される。

【0032】

また、MgAgAs型結晶構造を有する相の体積占有率を高めて、高いゼーベ

ック係数を得るために、 x および y は、 $30 \leq x \leq 35$ および $30 \leq y \leq 35$ の範囲にそれぞれ規定される。 x および y のより好ましい範囲は、 $33 \leq x \leq 34$ 、および $33 \leq y \leq 34$ である。

【0033】

さらに本発明者らは、Ti, Zr, Hf のいずれの元素よりも原子半径が大きい希土類元素に着目した。希土類元素は、Ni または Sn との間に合金相を形成しやすいため、これに起因する熱伝導率の低減も期待される。こうした知見に基づいて鋭意ら調査を行なった結果、本発明者らは、ハーフホイスラー化合物 $MNiSn$ ($X=Ti, Zr, Hf$) における M の一部を、Y および希土類元素からなる群から選択される少なくとも一種の元素で置換することによっても、熱伝導率を大幅に改善できることを見出した。

【0034】

すなわち、本発明の他の態様にかかる n 型の熱電変換材料は、下記組成式 (2) で表わされ、MgAgAs 型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする。

【0035】

$(Ln_d(Ti_{a2}Zr_{b2}Hf_{c2})_{1-d})_xNi_ySn_{100-x-y}$ 組成式 (2)

Ln は、Y および希土類元素からなる群から選択される少なくとも一種の元素であり、希土類元素には、周期律表における原子番号 57 の La から、原子番号 71 の Lu までの全ての元素が含まれる。融点および原子半径を考慮すると、Er, Gd, および Nd が、 Ln として特に好ましい。

【0036】

Ln は、前述したように熱伝導率を低減するのに有効な元素である。少量でもその効果を発揮するが、熱伝導率をより低減するためには、 Ln の配合量は、 Ln と (Ti, Zr, Hf) との総量のうち、0.1 原子%以上とすることが好ましい。 Ln の配合量が、 Ln と (Ti, Zr, Hf) との総量の 30 原子%を越えた場合には、MgAgAs 型結晶構造を有する相以外の相、例えば $LnSn_3$ 相の析出が顕著になって、ゼーベック係数の劣化を招くおそれがある。このため、 d の値は $0 < d \leq 0.3$ の範囲内に規定され、より好ましくは $0.001 \leq d \leq$

0. 3の範囲内である。

【0037】

前記組成式(2)においては、Ti、ZrおよびHfは、必ずしもすべてが同時に存在する必要はない。このため、 a_2 、 b_2 、 c_2 は、 $0 \leq a_2 \leq 1$ 、 $0 \leq b_2 \leq 1$ 、 $0 \leq c_2 \leq 1$ 、 $a_2 + b_2 + c_2 = 1$ の範囲内となる。

【0038】

MgAgAs型結晶構造を有する相の体積占有率を高めて、高いゼーベック係数を得るために、 x および y は、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ の範囲に設定される。ハーフホイスラー化合物においては、総価電子数が18近傍の場合に大きなゼーベック係数が観測される。例えば、ZrNiSnにおける外殻電子配置は、Zr($5d^2 6s^2$)、Ni($3d^8 4s^2$)、Sn($5s^2 5p^2$)であり、価電子の総数は18となる。TiNiSn、およびHfNiSnも同様に、価電子の総数は18となる。

【0039】

これに対して、前述の組成式(2)で表わされるようにTi、Zr、Hfの一部を希土類元素で置換した場合には、Ce、Eu、Ybを除く希土類元素は($5d^1 6s^2$)の外殻電子配置により3価となる場合が多いため、総価電子数が18からずれてしまうおそれがある。そこで、 x および y を適宜調整してこれを補うことが可能である。

【0040】

前述の組成式(1)および(2)において、Ti、ZrおよびHfの一部は、V、Nb、Ta、Cr、Mo、およびWからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていてもよい。これらの元素は、単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いて、Ti、ZrおよびHfの一部を置換することができる。このような置換によって、主相であるMgAgAs相における総価電子数を調整して、ゼーベック係数や導電率を増大させることが可能である。前述したように、ハーフホイスラー化合物においては総価電子数が18近傍の場合に大きなゼーベック係数が観測されるため、これらの置換元素と希土類元素とを併用することによって、総価電子数を調整することが有効である。ただし、置換量は、Ti、Z

r, Hf 総量の 30 原子%以下とすることが好ましい。30 原子%を越えると、MgAgAs 型結晶構造を有する相以外の相の析出が顕著となって、ゼーベック係数の劣化を招くおそれがある。

【0041】

また、前記組成式 (1) または (2) における Ni の一部は、Mn, Fe, Co, および Cu からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換されてもよい。これらの元素は、単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いて、Ni の一部を置換することができる。このような置換によって、主相である MgAgAs 相における総価電子数を調整するなどしてゼーベック係数や導電率を増大させることが可能である。置換量は、一般的には、Ni の 50 原子%以下にとどめることが望まれる。特に、Cu で置換する場合には、その置換量が多すぎると MgAgAs 相の生成を阻害するおそれがあるため、Ni の 30 原子%以下とすることが好ましい。

【0042】

さらに、前記組成式 (1) または (2) における Sn の一部は、As, Sb, Bi, Ge, Pb, Ga, および In からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換されてもよい。これらの元素は、単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いて、Sn の一部を置換することができる。このような置換によって、主相である MgAgAs 相における総価電子数を調整するなどしてゼーベック係数や導電率を増大させることが可能である。ただし、Sn を置換する元素は有害性、有毒性、材料コストを考慮すると、Sb、Bi が特に好ましい。置換量は、Sn の 30 原子%以下とすることが好ましい。30 原子%を越えた場合には、MgAgAs 型結晶構造を有する相以外の相の析出が顕著となって、ゼーベック係数の劣化を招くおそれがある。

【0043】

以上、n 型の熱電変換材料について説明したが、同様の理論は p 型の熱電変換材料にも適用することができる。B 元素として Pd を用いた場合に比べて、Ni を用いることによりパワーファクターが増大することが、本発明者らによって見出された。

【0044】

本発明の一実施形態にかかる p 型の熱電変換材料は、下記組成式 (3) で表われ、MgAgAs 型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする。

【0045】



図 1 に示した結晶構造と対応させると、A 元素 1 が Ln1、B 元素 2 が Ni、X 元素 3 が Sb に相当する。

【0046】

組成式 (3) 中、Ln1 は、Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U の中から選ばれる少なくとも一種の元素である。MgAgAs 型結晶構造を有する相の体積占有率を高めて、高いゼーベック係数を得るためには、X および Y は、 $30 \leq X \leq 35$ および $30 \leq Y \leq 35$ の範囲にそれぞれ規定される。X および Y のより好ましい範囲は、 $33 \leq X \leq 34$ 、および $33 \leq Y \leq 34$ である。

【0047】

結晶格子の大きさに不均一性を生じさせて、熱伝導率を大幅に低減させるためには、Ln1 の一部として Y を含有することが好ましい。

【0048】

本発明の他の実施形態にかかる p 型の熱電変換材料は、下記組成式 (4) で表われ、MgAgAs 型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする。

【0049】

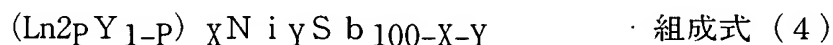


図 1 に示した結晶構造と対応させると、A 元素 1 が Ln2 および Y、B 元素 2 が Ni、X 元素 3 が Sb である。

【0050】

組成式 (4) 中、Ln2 は、Sc, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U の中から選ばれる少なくとも一種の元素である。MgAgAs 型結晶構造を有する相の体積占有率を高めて、高いゼーベック係数を得るためには、P、X および Y は、 $0.001 \leq P \leq 0.999$ 、 $30 \leq X \leq 35$ 、 $30 \leq$

$Y \leq 35$ の範囲にそれぞれ規定される。P、X および Y のより好ましい範囲は、 $0.01 \leq P \leq 0.99$ 、 $33 \leq X \leq 34$ 、および $33 \leq Y \leq 34$ である。

【0051】

前述の組成式 (4) で表わされる p 型熱電変換材料は、Y を必須とし、この Y が熱伝導度を低下させる。したがって、性能指数をよりいっそう高めることができる。

【0052】

前述の組成式 (3) または (4) において、Ln1 もしくは Ln2 の一部は、Ti, Zr, Hf, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Be, Mg, Ca, Sr, Ba からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていてもよい。これらの元素は、単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いて、Ln1 もしくは Ln2 の一部を置換することができる。このような置換によって、主相である MgAgAs 相における総価電子数を調整して、導電率を増大させることが可能である。特に、Be, Mg, Ca, Sr, Ba の様な 2 価の元素で置換することは、3 価の Ln1, Ln2 を 2 価の元素で置換することとなるため、電気的なホールが形成される。

【0053】

本実施形態の熱電変換材料は p 型であるため、キャリアー濃度を増加させ、導電率の増大に有効である。ただし、置換量は、Ln1 若しくは Ln2 の総量の約 30 原子% 以下とすることが好ましい。約 30 原子% を越えると、MgAgAs 型結晶構造を有する相以外の相の析出が顕著となって、ゼーベック係数の劣化を招くおそれがある。

【0054】

また、前記組成式 (3) または (4) において、Ni の一部は、V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されてもよい。これらの元素は、単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いて、Ni の一部を置換することができる。このような置換によって、主相である MgAgAs 相における総価電子数を調整するなどしてゼーベック係数や導電率を増大させるこ

とが可能である。特に、C o , R h , I r の様な N i よりも外殻価電子数が一つ少ない元素で置換することは、電気的なホールが形成され、キャリアー濃度を増加させ、導電率の増大に有効である。

【 0 0 5 5 】

ただし、置換量は、N i の 3 0 原子%以下にとどめることが望ましい。3 0 原子%を越えると、M g A g A s 型結晶構造を有する相以外の相の析出が顕著となって、ゼーベック係数の劣化を招くおそれがある。

【 0 0 5 6 】

さらに、前記組成式 (3) または (4) において、S b の一部は、A l , S i , G a , G e , A s , I n , S n , P b , B i からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されてもよい。これらの元素は、単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いて、S b の一部を置換することができる。このような置換によって、主相である M g A g A s 相における総価電子数を調整するなどしてゼーベック係数や導電率を増大させることが可能である。特に、S i , G e , S n , P b の様な S b よりも外殻価電子数が一つ少ない元素で置換することは、電気的なホールが形成されることによりキャリアー濃度を増加させ、導電率の増大に有効である。

【 0 0 5 7 】

ただし、置換量は、S b の 3 0 原子%以下にとどめることが望ましい。3 0 原子%を越えると、M g A g A s 型結晶構造を有する相以外の相の析出が顕著となって、ゼーベック係数の劣化を招くおそれがある。また、S b を B i で置換することは、より原子半径が大きく原子量が大きな元素で置換することとなるため、フォノン散乱効果が大きくなり、格子熱伝導率の低下に有効である。

【 0 0 5 8 】

本発明の実施形態にかかる熱電変換材料は、例えば以下のような方法により製造することができる。

【 0 0 5 9 】

まず、所定量の各元素を含有する合金を、アーク溶解や高周波溶解などによって作製する。合金の作製に当たっては、単ロール法、双ロール法、回転ディスク

法、ガスアトマイズ法などの液体急冷法、あるいはメカニカルアロイング法などの固相反応を利用した方法などを採用することもできる。液体急冷法やメカニカルアロイング法といった方法は、合金を構成する結晶相を微細化する、結晶相内への元素の固溶域を拡大するなどの点で有利である。このため、熱伝導率を大幅に低減することができる。

【0060】

あるいは、前述したような溶解プロセスを経ずに、原料金属粉末をホットプレスして合金を作製することも可能である。

【0061】

作製された合金は、必要に応じて熱処理を施してもよい。この熱処理によって合金が単相化され、結晶粒子径も制御されるので、熱電特性をさらに高めることができる。溶解、液体急冷、メカニカルアロイングおよび熱処理などの工程は、合金の酸化を防止するという観点から、例えばArなどの不活性雰囲気中で行なわれることが好ましい。

【0062】

次に、合金をボールミル、ブラウンミル、またはスタンプミルなどにより粉碎して合金粉末を得、合金粉末を焼結法、ホットプレス法、またはSPS法などによって一体成型する。合金の酸化を防止するという観点から、一体成型は、例えばArなどの不活性雰囲気中で行なわれることが好ましい。次いで、得られた成型体を所望の寸法に加工することによって、本発明の実施形態にかかる熱電変換材料が得られる。成型体の形状や寸法は適宜選択することができる。例えば、外形0.5～10mmφ、厚み1～30mmの円柱状や、(0.5～10mm)×(0.5～10mm)×厚み(1～30mm)程度の直方体状などとすることができる。

【0063】

こうして得られた熱電変換材料を用いて、本発明の実施形態にかかる熱電変換素子を製造することができる。その一例の構成を表わす概略断面図を、図2に示す。

【0064】

図 2 に示される熱電変換素子においては、本発明の実施形態にかかる n 型半導体の熱電変換材料 9 と、p 型半導体の熱電変換材料 8 が並列に配置されている。n 型熱電変換材料 9 および p 型熱電変換材料 8 のそれぞれの上面には、電極 10 a および 10 b がそれぞれ配置され、その外側に上側絶縁性基板 11 a を接続される。n 型熱電変換材料 9 および p 型熱電変換材料 8 の下面は、下側絶縁性基板 11 b に支持された電極 10 c によって接続されている。

【0065】

上下の絶縁性基板 11 a と 11 b との間に温度差を与えて上部側を低温度に、下部側を高温度にした場合、p 型半導体熱電変換材料 8 内部においては、正の電荷を持ったホール 14 が低温度側（上側）に移動し、電極 10 b は電極 10 c より高電位となる。一方、n 型半導体熱電変換材料 9 内部では、負の電荷を持った電子 15 が低温度側（上側）に移動して、電極 10 c は電極 10 a より高電位となる。

【0066】

その結果、電極 10 a と電極 10 b との間に電位差が生じる。図 2 に示したように、上部側を低温度として下部側を高温度にした場合、電極 10 b は正極となり、電極 10 a は負極となる。

【0067】

図 3 に示すように、複数の p 型熱電変換材料 8 と n 型熱電変換材料 9 とを交互に直列に接続することによって、図 2 に示した構造よりも高い電圧を得て、より大きな電力を確保することができる。

【0068】

上述した熱電変換素子 16 は、熱電池に適用することができる。その構成の一例を図 4 に示す。図示するように、電変換素子 16 の上部側を低温度にして、下部側を高温度にすると、熱電変換素子 16 の終端電極 19 に電位差が生じる。電極 19 a と電極 19 b とに負荷 20 を接続すると、図示する矢印方向に電流 21 が流れて熱電池として機能する。

【0069】

あるいは、上述した熱電変換素子は冷却器に適用することができる。その一例

の構成を図5に示す。図示するように、熱電変換素子16の終端電極19に直流電源22を用いて図中の矢印方向に直流電流23を流す。その結果、熱電変換素子16の上部側は高温になり、一方の下部側は低温になって冷却器として機能する。

【0070】

本発明の熱電変換材料について、実施例を示して以下に詳細に説明する。

【0071】

(実施例I)

本実施例においては、n型の熱電変換材料について説明する。

【0072】

(実施例I-1)

純度99.9%のTi、純度99.9%のZr、純度99.9%のHf、純度99.99%のNi、および純度99.99%のSnを原料として用意し、これを組成式($Ti_{0.3}Zr_{0.35}Hf_{0.35}$)NiSnになるように秤量した。

【0073】

秤量された原料を混合し、アーク炉内の水冷されている銅製のハースに装填して、 2×10^{-3} Paの真空度まで真空引きした。その後、純度99.999%の高純度Arを-0.04MPaまで導入して減圧Ar雰囲気として、アーク溶解した。溶解後、水冷されている銅製のハースで急冷されて得られた金属塊を、石英管に 10^{-4} Pa以下の高真空で真空封入し、1073Kで72時間熱処理した。

【0074】

得られた金属塊を粉砕し、内径20mmの金型を用いて圧力50MPaで成形した。得られた成形体を内径20mmのカーボン製モールドに充填し、Ar雰囲気中、80MPa、1200℃で1時間加圧焼結して、直径20mm円盤状の焼結体を得た。

【0075】

この焼結体を粉末X線回折法にて調べたところ、MgAgAs型結晶構造を有する相を主としていることが確認された。

【0076】

また、得られた焼結体の組成を ICP 発光分光法で分析した所、ほぼ所定の組成であることが確認された。

【0077】

得られた焼結体は以下の方法によって熱電特性を評価した。

【0078】

(1) 抵抗率

焼結体を $2\text{ mm} \times 0.5\text{ mm} \times 18\text{ mm}$ に切断し、電極を形成し直流 4 端子法で測定した。

【0079】

(2) ゼーベック係数

焼結体を $4\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ に切断し、この両端に 2°C の温度差を付け起電力を測定し、ゼーベック係数を求めた。

【0080】

(3) 熱伝導率

焼結体を $\phi 10\text{ mm} \times t 2.0\text{ mm}$ に切断し、レーザーフラッシュ法により熱拡散率を測定した。これとは別に DSC 測定により比熱を求めた。アルキメデス法により焼結体の密度を求め、これらより熱伝導率を算出した。

【0081】

こうして得られた抵抗率、ゼーベック係数、および熱伝導率の値を用い、前述の数式 (1) により無次元性能指数 ZT を求めた。 300 K および 700 K における抵抗率、ゼーベック係数、格子熱伝導率、および無次元性能指数は、以下のとおりである。

【0082】

300 K : 抵抗率 $8.62 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$

ゼーベック係数 $-333 \mu \text{ V/K}$

格子熱伝導率 3.05 W/mK

$ZT = 0.12$

700 K : 抵抗率 $2.35 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$

ゼーベック係数 $-328 \mu\text{V}/\text{K}$

格子熱伝導率 $1.95 \text{ W}/\text{m K}$

$ZT = 1.20$

(実施例 I-1) で作製された熱電変換材料の無次元性能指数 ZT の温度依存性を、図 6 中に曲線 a として示す。図示するように最大で 1.21 程度の無次元性能指数 ZT が得られる。

【0083】

すでに説明したように、既存の熱電変換材料についての無次元性能指数 ZT の最大値は、Bi-Te 系材料の 1.0 である。本実施例においては、 $(\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.35}\text{Hf}_{0.35})\text{NiSn}$ という組成としているので、これを越える高性能の熱電変換材料が得られた。

【0084】

(比較例 I-1)

純度 99.9% の Zr、純度 99.9% の Hf、純度 99.99% の Ni、純度 99.99% の Sn を原料として用意し、これを組成式 $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}$ になるように秤量した。秤量された原料粉末を用いて、実施例 I-1 と同様の手法により焼結体を作製し、同様の手法により熱電特性を評価した。300 K および 700 K における抵抗率、ゼーベック係数、格子熱伝導率、および無次元性能指数は、以下のとおりである。

【0085】

300 K: 抵抗率 $9.6 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$

ゼーベック係数 $-180 \mu\text{V}/\text{K}$

格子熱伝導率 $3.95 \text{ W}/\text{m K}$

$ZT = 0.02$

700 K: 抵抗率 $2.3 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$

ゼーベック係数 $-272 \mu\text{V}/\text{K}$

格子熱伝導率 $3.49 \text{ W}/\text{m K}$

$ZT = 0.53$

(比較例 I-1) で作製された熱電変換材料の無次元性能指数 ZT の温度依存

性を、図 6 中に曲線 c として示す。無次元性能指数 ZT は最大でも 0.54 程度にとどまっていることがわかる。

【0086】

このように、 $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$ という組成の場合には、Bi-Te 系材料の 1.0 を越える高性能の熱電変換材料は得られなかった。

【0087】

(実施例 I-2 ~ I-21、比較例 I-2 ~ I-3)

組成式 $(Ti_{al}Zr_{bl}Hf_{cl})NiSn$ で表わされる種々の組成の熱電変換材料を、前述の実施例 1 と同様の手法により作製した。各熱電変換材料について、300 K および 700 K における特性を前述と同様にして評価し、得られた結果を下記表 1 にまとめる。なお、表 1 には、前述の (実施例 I-1) および (比較例 I-1) の結果も併せて示した。

【0088】

【表 1】

表 1

		Ti 量 a ₁	Zr 量 b ₁	Hf 量 c ₁	300K		700K	
					格子 熱伝導率	無次元性能 指数 ZT	格子 熱伝導率	無次元性能 指数 ZT
実 施 例	I-1	0.3	0.35	0.35	3.05	0.12	1.95	1.20
	I-2	0.01	0.01	0.98	3.66	0.06	2.50	1.01
	I-3	0.01	0.98	0.01	3.7	0.05	2.51	1.00
	I-4	0.98	0.01	0.01	3.71	0.05	2.55	1.00
	I-5	0.02	0.49	0.49	3.61	0.07	2.40	1.05
	I-6	0.49	0.02	0.49	3.79	0.07	2.45	1.03
	I-7	0.49	0.49	0.02	3.80	0.06	2.47	1.02
	I-8	0.1	0.1	0.8	3.55	0.08	2.10	1.10
	I-9	0.1	0.8	0.1	3.50	0.08	2.16	1.08
	I-10	0.8	0.1	0.1	3.58	0.09	2.20	1.07
	I-11	0.35	0.3	0.35	2.95	0.13	1.90	1.17
	I-12	0.35	0.35	0.3	3.00	0.12	1.95	1.20
	I-13	0.1	0.45	0.45	3.67	0.08	2.25	1.09
	I-14	0.45	0.1	0.45	3.45	0.07	2.08	1.07
	I-15	0.45	0.45	0.1	3.55	0.07	2.15	1.10
	I-16	0.2	0.4	0.4	3.36	0.10	2.10	1.16
	I-17	0.4	0.2	0.4	3.20	0.09	1.99	1.13
	I-18	0.4	0.4	0.2	3.28	0.10	2.05	1.11
	I-19	0.5	0.25	0.25	3.27	0.12	2.05	1.18
	I-20	0.25	0.5	0.25	3.18	0.12	2.01	1.16
	I-21	0.25	0.25	0.5	3.23	0.11	2.02	1.15
比 較 例	I-1	0.0	0.5	0.5	3.95	0.02	3.49	0.53
	I-2	0.5	0.0	0.5	4.11	0.02	3.61	0.48
	I-3	0.5	0.5	0.0	4.65	0.01	4.05	0.35
	I-4	1.0	0.0	0.0	9.75	0.01	6.35	0.27
	I-5	0.0	1.0	0.0	8.25	0.01	5.55	0.24
	I-6	0.0	0.0	1.0	7.75	0.01	5.15	0.20
	I-7	0.0	0.85	0.15	5.35	0.01	4.15	0.39
	I-8	0.0	0.7	0.3	4.45	0.01	3.85	0.48
	I-9	0.15	0.85	0.0	5.81	0.01	4.50	0.30
	I-10	0.3	0.7	0.0	4.92	0.01	4.22	0.33

【0089】

表 1 に示されるように、Ti、Zr および Hf の 3 種類の元素を含有し、前述

の組成式(1)で表わされる種々の組成の熱電変換材料は、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。これに対し、Ti、ZrおよびHfのいずれかを含有しない比較例I-1、I-2およびI-3は、無次元性能指数ZTが劣っていることが、表1の結果に明確に示されている。

【0090】

(実施例I-22～I-45)

前述の実施例I-1で作製された、組成式 $(\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.35}\text{Hf}_{0.35})\text{NiSn}$ で表わされる熱電変換材料におけるTi、Zr、Hfの一部を、V、Nb、Taの群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換して、組成式 $(\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.35}\text{Hf}_{0.35})_{1-e}\text{Xe})\text{NiSn}$ で表わされる熱電変換材料を作製した。

【0091】

具体的には、XとしてのV、NbまたはTaを、下記表2に示す置換元素量eでさらに添加した以外は、(実施例I-1)と同様の手法により熱電変換材料を作製した。各熱電変換材料について、300Kおよび700Kにおける特性を前述と同様にして評価し、得られた結果を下記表2にまとめる。

【0092】

【表 2】

表 2

		置換 元素種 X	置換 元素量 e	300 K		700 K	
				格子 熱伝導率	無次元 性能指数 Z T	格子 熱伝導率	無次元 性能指数 Z T
実 施 例	I-22	V	0.003	3.21	0.24	1.93	1.19
	I-23	V	0.01	3.10	0.27	1.84	1.27
	I-24	V	0.03	3.04	0.24	1.81	1.20
	I-25	V	0.10	2.95	0.22	1.77	1.08
	I-26	Nb	0.003	3.08	0.26	1.85	1.24
	I-27	Nb	0.01	3.05	0.28	1.81	1.29
	I-28	Nb	0.03	3.01	0.27	1.77	1.22
	I-29	Nb	0.10	2.95	0.25	1.70	1.10
	I-30	Ta	0.003	3.00	0.27	1.83	1.26
	I-31	Ta	0.01	2.94	0.28	1.79	1.30
	I-32	Ta	0.03	2.90	0.28	1.74	1.28
	I-33	Ta	0.10	2.85	0.24	1.69	1.23

【0093】

さらに、組成式 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25})\text{NiSn}$ で表わされる熱電変換材料における Ti, Zr, Hf の一部を、V, Nb, Ta の群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換して、組成式 $((\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25})_{1-e}\text{Xe})\text{NiSn}$ で表わされる熱電変換材料を作製した。

【0094】

具体的には、X としての V, Nb または Ta を、下記表 3 に示す置換元素量 e でさらに添加した以外は、(実施例 I-1) と同様の手法により熱電変換材料を作製した。各熱電変換材料について、300 K および 700 K における特性を前述と同様にして評価し、得られた結果を下記表 3 にまとめる。

【0095】

【表 3】

表 3

		置換 元素種 X	置換 元素量 e	300K		700K	
				格子 熱伝導率	無次元 性能指数 Z T	格子 熱伝導率	無次元 性能指数 Z T
実 施 例	I-34	V	0.003	3.35	0.21	2.08	1.17
	I-35	V	0.01	3.26	0.24	2.00	1.24
	I-36	V	0.03	3.20	0.20	1.95	1.16
	I-37	V	0.10	3.06	0.18	1.90	1.06
	I-38	Nb	0.003	3.22	0.24	2.00	1.21
	I-39	Nb	0.01	3.19	0.26	1.95	1.26
	I-40	Nb	0.03	3.14	0.24	1.90	1.18
	I-41	Nb	0.10	3.09	0.21	1.83	1.08
	I-42	Ta	0.003	3.13	0.25	1.98	1.23
	I-43	Ta	0.01	3.07	0.27	1.93	1.28
	I-44	Ta	0.03	3.04	0.26	1.87	1.24
	I-45	Ta	0.10	2.97	0.22	1.80	1.20

【0096】

表2に示されるように、組成式 $(\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.35}\text{Hf}_{0.35})_{1-e}\text{Xe})\text{NiSn}$, ($X=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) で表わされる種々の組成の熱電変換材料は、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。表3に示されるように、組成式 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25})_{1-e}\text{Xe})\text{NiSn}$, ($X=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) で表わされる種々の組成の熱電変換材料もまた、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。

【0097】

(実施例 I-31) で作製された熱電変換材料の無次元性能指数 Z T の温度依存性を、曲線 b として図6のグラフに示した。(実施例 I-31) の熱電変換材料は、実施例 1 の熱電変換材料よりも無次元性能指数 Z T が高い。これは、4 価の Ti, Zr, Hf を 5 価の Ta で置換したことに起因して、キャリア濃度が増加し抵抗率が小さくなったためであると推測される。

【0098】

また、実施例 I-2 ~ I-18 で作製された熱電変換材料における Ti, Zr

およびHfの一部を、V、NbおよびTaの群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換した熱電変換材料においても、同様に良好な熱電変換特性が確認された。

【0099】

さらに、実施例I-1～I-18で作製された熱電変換材料におけるTi、ZrおよびHfの一部を、Cr、MoおよびWからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換した熱電変換材料もまた、熱電変換特性は同様に良好であることが確認された。

【0100】

(実施例I-46～I-53)

前述の実施例I-1で作製された、組成式 $(\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.35}\text{Hf}_{0.35})\text{NiSn}$ で表わされる熱電変換材料におけるNiの一部を、Cuで置換して組成式 $(\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.35}\text{Hf}_{0.35})\text{Ni}_{1-f}\text{Cu}_f\text{Sn}$ で表わされる熱電変換材料を作製した。

【0101】

下記表4に示す置換元素量fでCuをさらに添加した以外は、前述の実施例I-1と同様の手法により熱電変換材料を作製した。各熱電変換材料について、300Kおよび700Kにおける特性を前述と同様にして評価し、得られた結果を下記表4にまとめる。

【0102】

【表4】

表 4

		置換 元素量 f	300K		700K	
			格子 熱伝導率	無次元性能 指数 ZT	格子 熱伝導率	無次元性能 指数 ZT
実 施 例	I-46	0.003	3.15	0.26	1.89	1.21
	I-47	0.01	3.08	0.29	1.83	1.28
	I-48	0.03	3.01	0.26	1.79	1.22
	I-49	0.10	2.96	0.24	1.73	1.17

【0103】

さらに、組成式 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25})\text{NiSn}$ で表わされる熱電変換材料における Ni の一部を、 Cu で置換して組成式 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25})\text{Ni}_{1-f}\text{Cu}_f\text{Sn}$ で表わされる熱電変換材料を作製した。

【0104】

下記表 5 に示す置換元素量 f で Cu をさらに添加した以外は、前述の実施例 I-1 と同様の手法により熱電変換材料を作製した。各熱電変換材料について、300 K および 700 K における特性を前述と同様にして評価し、得られた結果を下記表 5 にまとめる。

【0105】

【表 5】

表 5

		置換 元素量 f	300 K		700 K	
			格子 熱伝導率	無次元性能 指数 ZT	格子 熱伝導率	無次元性能 指数 ZT
実 施 例	I-50	0.003	3.30	0.22	1.95	1.17
	I-51	0.01	3.21	0.26	1.90	1.25
	I-52	0.03	3.11	0.21	1.82	1.17
	I-53	0.10	3.06	0.19	1.78	1.12

【0106】

表 4 に示されるように、組成式 $(\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.35}\text{Hf}_{0.35})\text{Ni}_{1-f}\text{Cu}_f\text{Sn}$ で表わされる種々の組成の熱電変換材料は、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。表 5 に示されるように、組成式 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25})\text{Ni}_{1-f}\text{Cu}_f\text{Sn}$ で表わされる種々の組成の熱電変換材料は、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。

【0107】

また、実施例 I-2 ~ I-18 で作製された熱電変換材料における Ni の一部を、 Cu で置換した熱電変換材料においても、同様に良好な熱電特性を有することが確認された。

【0108】

さらに、実施例 I-1 ~ I-18 で作製された熱電変換材料における Ni の一

部を、Mn, FeおよびCoからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換した熱電変換材料もまた、熱電変換特性は同様に良好であることが確認された。

【0109】

(実施例 I-54 ~ I-69)

前述の実施例 I-1 で作製された組成式 $(\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.35}\text{Hf}_{0.35})\text{NiSn}$ で表わされる熱電変換材料における Sn の一部を、Sb および Bi からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換して、組成式 $(\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.35}\text{Hf}_{0.35})\text{NiSn}_{1-g}\text{X}_g$ で表わされる熱電変換材料を作製した。

【0110】

具体的には、X としての Sb または Bi を、下記表 6 に示す置換元素量 g でさらに添加した以外は、実施例 I-1 と同様の手法により熱電変換材料を作製した。各熱電変換材料について、300 K および 700 K における特性を前述と同様にして評価し、得られた結果を下記表 6 にまとめる。

【0111】

【表 6】

表 6

		置換 元素種 X	置換 元素量 g	300 K		700 K	
				格子 熱伝導率	無次元性能 指数 ZT	格子 熱伝導率	無次元性能 指数 ZT
実施例	I-54	Sb	0.003	3.07	0.29	1.95	1.07
	I-55	Sb	0.01	3.01	0.32	1.89	1.19
	I-56	Sb	0.03	2.95	0.28	1.83	1.14
	I-57	Sb	0.10	2.91	0.25	1.77	1.08
	I-58	Bi	0.003	2.97	0.29	1.81	1.04
	I-59	Bi	0.01	2.90	0.33	1.72	1.15
	I-60	Bi	0.03	2.83	0.29	1.67	1.11
	I-61	Bi	0.10	2.77	0.26	1.61	1.04

【0112】

さらに、組成式 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25})\text{NiSn}$ で表わされる熱電変換材料における Sn の一部を、Sb および Bi からなる群から選ばれる少なくとも

一種の元素で置換して、組成式 $(\text{Ti}_{0.53}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25})\text{NiSn}_{1-g}\text{X}_g$ で表わされる熱電変換材料を作製した。

【0113】

具体的には、XとしてのSbまたはBiを、下記表7に示す置換元素量gでさらに添加した以外は、実施例I-1と同様の手法により熱電変換材料を作製した。各熱電変換材料について、300Kおよび700Kにおける特性を前述と同様にして評価し、得られた結果を下記表7にまとめる。

【0114】

【表7】

表 7

		置換 元素種 X	置換 元素量 g	300K		700K	
				格子 熱伝導率	無次元性能 指数 ZT	格子 熱伝導率	無次元性能 指数 ZT
実 施 例	I-62	Sb	0.003	3.27	0.26	2.05	1.20
	I-63	Sb	0.01	3.21	0.28	1.98	1.22
	I-64	Sb	0.03	3.14	0.27	1.94	1.16
	I-65	Sb	0.10	3.10	0.23	1.86	1.12
	I-66	Bi	0.003	3.16	0.26	1.90	1.15
	I-67	Bi	0.01	3.10	0.29	1.83	1.19
	I-68	Bi	0.03	3.04	0.28	1.77	1.13
	I-69	Bi	0.10	2.96	0.26	1.70	1.08

【0115】

表6に示されるように、組成式 $(\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.35}\text{Hf}_{0.35})\text{NiSn}_{1-g}\text{X}_g$ (X=Sb, Bi) で表わされる種々の組成の熱電変換材料は、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。表7に示されるように、組成式 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25})\text{NiSn}_{1-g}\text{X}_g$ (X=Sb, Bi) で表わされる種々の組成の熱電変換材料は、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。

【0116】

また、実施例I-2～I-18で作製された熱電変換材料におけるSnの一部を、Sb, Biの群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換した熱電変換材料

においても、同様に良好な熱電特性を有することが確認された。

【0117】

さらに、実施例 I-1 ~ I-18 で作製された熱電変換材料における Sn の一部を、As、Ge、Pb、Ga および In からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換した熱電変換材料もまた、熱電変換特性は同様に良好であることが確認された。

【0118】

(実施例 I-70 ~ I-93)

組成式 $(\text{Ln}_d (\text{Ti}_{a2} \text{Zr}_{b2} \text{Hf}_{c2})_{1-d})_x \text{Ni}_y \text{Sn}_{100-x-y}$ (Ln は Er, Gd, および Nd からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、 $0 \leq a2 \leq 1$ 、 $0 \leq b2 \leq 1$ 、 $0 \leq c2 \leq 1$ 、 $a2 + b2 + c2 = 1$ 、 $0 < d \leq 0.3$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$) で表わされる熱電変換材料を、前述の実施例 (I-1) と同様の手法により作製した。各熱電変換材料について、300 K および 700 K における特性を前述と同様にして評価し、得られた結果を下記表 8 にまとめる。

【0119】

【表 8】

表 8

		Ln 種	Ln 量 d	Ti 量 a ₂	Zr 量 b ₂	Hf 量 c ₂	x	y	300K		700K	
									κ _{ph}	ZT	κ _{ph}	ZT
実施例	I-70	Er	0.001	0.0	0.5	0.5	33.3	33.3	3.70	0.06	2.44	1.02
	I-71	Er	0.01	0.0	0.5	0.5	33.3	33.4	3.60	0.08	2.37	1.07
	I-72	Er	0.1	0.0	0.5	0.5	32.8	33.9	3.41	0.09	2.25	1.10
	I-73	Er	0.3	0.0	0.5	0.5	31.7	34.9	3.33	0.07	2.20	1.05
	I-74	Er	0.001	0.5	0.5	0.0	33.3	33.3	3.91	0.05	2.61	1.01
	I-75	Er	0.01	0.5	0.5	0.0	33.3	33.4	3.79	0.07	2.50	1.05
	I-76	Er	0.1	0.5	0.5	0.0	32.8	33.9	3.53	0.09	2.37	1.09
	I-77	Er	0.3	0.5	0.5	0.0	31.7	34.9	3.46	0.06	2.31	1.04
	I-78	Er	0.001	0.5	0.0	0.5	33.3	33.3	3.94	0.05	2.62	1.00
	I-79	Er	0.01	0.5	0.0	0.5	33.3	33.4	3.81	0.07	2.44	1.05
	I-80	Er	0.1	0.5	0.0	0.5	32.8	33.9	3.57	0.08	2.40	1.09
	I-81	Er	0.3	0.5	0.0	0.5	31.7	34.9	3.51	0.06	2.33	1.03
	I-82	Er	0.001	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.97	0.13	1.96	1.10
	I-83	Er	0.01	0.3	0.35	0.35	33.3	33.4	2.63	0.14	1.73	1.17
	I-84	Er	0.1	0.3	0.35	0.35	32.8	33.9	2.30	0.16	1.52	1.22
	I-85	Er	0.3	0.3	0.35	0.35	31.7	34.9	2.25	0.12	1.50	1.14
	I-86	Nd	0.001	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	3.01	0.13	1.98	1.10
	I-87	Nd	0.01	0.3	0.35	0.35	33.3	33.4	2.71	0.14	1.81	1.15
	I-88	Nd	0.1	0.3	0.35	0.35	32.8	33.9	2.41	0.15	1.57	1.19
	I-89	Nd	0.3	0.3	0.35	0.35	31.7	34.9	2.37	0.14	1.54	1.11
	I-90	Gd	0.001	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.99	0.12	1.98	1.10
	I-91	Gd	0.01	0.3	0.35	0.35	33.3	33.4	2.67	0.13	1.75	1.17
	I-92	Gd	0.1	0.3	0.35	0.35	32.8	33.9	2.35	0.15	1.52	1.21
	I-93	Gd	0.3	0.3	0.35	0.35	31.7	34.9	2.30	0.12	1.49	1.13

【0120】

表 8 に示されるように、組成式 $(Ln_d(Ti_{a2}Zr_{b2}Hf_{c2})_{1-d})_xNi_ySn_{100-x-y}$ (Ln は Er, Gd, および Nd からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、 $0 \leq a_2 \leq 1$ 、 $0 \leq b_2 \leq 1$ 、 $0 \leq c_2 \leq 1$ 、 $a_2 + b_2 + c_2 = 1$ 、 $0 < d \leq 0.3$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$) で表わされる種々の組成の熱電変換材料は、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。

【0121】

(実施例 I-94 ~ I-105)

組成式 $(\text{Ln}_d (\text{Ti}_{a2} \text{Zr}_{b2} \text{Hf}_{c2})_{1-d})_x \text{Ni}_y \text{Sn}_{100-x-y}$ (Ln は Er , Gd および Nd からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、 $0 \leq a2 \leq 1$, $0 \leq b2 \leq 1$, $0 \leq c2 \leq 1$, $a2 + b2 + c2 = 1$, $0 < d \leq 0.3$, $30 \leq x \leq 35$, $30 \leq y \leq 35$) で表わされる熱電変換材料において、 $(\text{Ti}_{a2} \text{Zr}_{b2} \text{Hf}_{c2})$ の一部を V , Nb , Ta の群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換して、組成式 $(\text{Ln}_d (\text{Ti}_{a2} \text{Zr}_{b2} \text{Hf}_{c2})_{1-d-e} \text{X}_e)_x \text{Ni}_y \text{Sn}_{100-x-y}$ で表わされる熱電変換材料を作製した。

【0122】

具体的には、 X としての V , Nb または Ta を、下記表 6 に示す配合量 e でさらに添加し、(実施例 I-1) と同様の手法により熱電変換材料を作製した。各熱電変換材料について、300 K および 700 K における特性を前述と同様にして評価した。 Ln として Er が含有された熱電変換材料についての結果を、下記表 9 にまとめる。

【0123】

【表 9】

表 9

		X 種	X 量 e	Er 量 d	Ti 量 $a2$	Zr 量 $b2$	Hf 量 $c2$	x	y	300 K		700 K	
										κ_{ph}	ZT	κ_{ph}	ZT
実施例	I-94	V	0.011	0.001	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.50	0.21	1.90	1.16
	I-95	V	0.02	0.01	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.37	0.24	1.75	1.21
	I-96	V	0.11	0.1	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.32	0.21	1.68	1.18
	I-97	V	0.31	0.3	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.29	0.19	1.66	1.14
	I-98	Nb	0.011	0.001	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.45	0.23	1.82	1.20
	I-99	Nb	0.02	0.01	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.34	0.27	1.70	1.24
	I-100	Nb	0.11	0.1	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.29	0.25	1.64	1.21
	I-101	Nb	0.31	0.3	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.26	0.22	1.61	1.16
	I-102	Ta	0.011	0.001	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.39	0.24	1.70	1.21
	I-103	Ta	0.02	0.01	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.26	0.26	1.61	1.25
	I-104	Ta	0.11	0.1	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.21	0.26	1.55	1.23
	I-105	Ta	0.31	0.3	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.18	0.23	1.53	1.18

【0124】

表 9 に示されるように、組成式 $(\text{Ln}_d (\text{Ti}_{a2} \text{Zr}_{b2} \text{Hf}_{c2})_{1-d-e} \text{Xe})_x \text{Ni}_y \text{Sn}_{100-x-y}$ において、 $\text{Ln} = \text{Er}$ 、 $a2 = 0.3$ 、 $b2 = 0.35$ 、 $c2 = 0.35$ 、 $x = y = 33.3$ にて表わされる種々の組成の熱電変換材料は、X として V、Nb または Ta が含有されると、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。

【0125】

また、前述の組成式において、Ln として Gd または Nd が含有された熱電変換材料においても、同様に良好な熱電変換特性が確認された。

【0126】

さらに、X として V、Nb または Ta が含有された熱電変換材料もまた、Ln として含有される元素によらず、熱電特性は同様に良好であった。

【0127】

(実施例 I-106 ~ I-109)

組成式 $(\text{Ln}_d (\text{Ti}_{a2} \text{Zr}_{b2} \text{Hf}_{c2})_{1-d})_x \text{Ni}_y \text{Sn}_{100-x-y}$ (Ln は Er、Gd および Nd からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、 $0 \leq a2 \leq 1$ 、 $0 \leq b2 \leq 1$ 、 $0 \leq c2 \leq 1$ 、 $a2 + b2 + c2 = 1$ 、 $0 < d \leq 0.3$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$) で表わされる熱電変換材料において、Ni の一部を Cu で置換して、組成式 $(\text{Ln}_d (\text{Ti}_{a2} \text{Zr}_{b2} \text{Hf}_{c2})_{1-d})_x (\text{Ni}_{1-f} \text{Cu}_f)_y \text{Sn}_{100-x-y}$ で表わされる熱電変換材料を作製した。

【0128】

具体的には、下記表 10 に示す配合量 f で Cu をさらに添加し、実施例 I-1 と同様の手法により熱電変換材料を作製した。各熱電変換材料について、300 K および 700 K における特性を前述と同様にして評価した。Ln として Er が含有された熱電変換材料についての結果を、下記表 10 にまとめる。

【0129】

【表 10】

表 10

		Cu 量 f	Er 量 d	Ti 量 a ₂	Zr 量 b ₂	Hf 量 c ₂	x	y	300K		700K	
									κ_{ph}	ZT	κ_{ph}	ZT
実 施 例	I-106	0.011	0.001	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.47	0.21	1.88	1.18
	I-107	0.02	0.01	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.35	0.26	1.73	1.22
	I-108	0.11	0.1	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.30	0.24	1.66	1.20
	I-109	0.31	0.3	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.28	0.20	1.64	1.14

【0130】

表 10 に示されるように、組成式 $(Ln_d(Ti_{a2}Zr_{b2}Hf_{c2})_{1-d})_x(Ni_{1-f}Cu_f)_ySn_{100-x-y}$ で表わされる熱電変換材料において、 $Ln=Er$ 、 $a_2=0.3$ 、 $b_2=0.35$ 、 $c_2=0.35$ 、 $x=y=33.3$ にて表わされる種々の組成の熱電変換材料は、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。

【0131】

また、前述の組成式において、 Ln として Gd または Nd が含有された熱電変換材料においても、同様に良好な熱電変換特性が確認された。

【0132】

さらに、 Cu の代わりに Mn 、 Fe 、または Co で Ni の一部が置換された熱電変換材料もまた、 Ln として含有される元素によらず、熱電特性は同様に良好であった。

【0133】

(実施例 I-110～I-117)

組成式 $(Ln_d(Ti_{a2}Zr_{b2}Hf_{c2})_{1-d})_xNi_ySn_{100-x-y}$ (Ln は Er 、 Gd 、 Nd から選ばれる少なくとも一種の元素、 $0 \leq a_2 \leq 1$ 、 $0 \leq b_2 \leq 1$ 、 $0 \leq c_2 \leq 1$ 、 $a_2+b_2+c_2=1$ 、 $0 < d \leq 0.3$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$) で表わされる熱電変換材料において、 Sn の一部を Sb 、 Bi の群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換して、組成式 $(Ln_d(Ti_{a2}Zr_{b2}Hf_{c2})_{1-d})_xNi_y(Sn_{1-g}X_g)_{100-x-y}$ で表わされる熱電変換材料を作製した。

【0134】

具体的には、XとしてのBiまたはSbを、下記表11に示す配合量gでさらに添加し、実施例I-1と同様の手法で熱電変換材料を作製した。各熱電変換材料について、300Kおよび700Kにおける特性を前述と同様にして評価した。LnとしてErが含有された熱電変換材料についての結果を、下記表11にまとめる。

【0135】

【表11】

表 11

		X種	X量 g	Er量 d	Ti量 a ₂	Zr量 b ₂	Hf量 c ₂	x	y	300K		700K	
										κ _{ph}	ZT	κ _{ph}	ZT
実施例	I-110	Sb	0.011	0.001	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.45	0.24	1.83	1.11
	I-111	Sb	0.02	0.01	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.33	0.27	1.72	1.18
	I-112	Sb	0.11	0.1	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.27	0.29	1.66	1.18
	I-113	Sb	0.31	0.3	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.25	0.24	1.64	1.16
	I-114	Bi	0.011	0.001	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.34	0.26	1.75	1.07
	I-115	Bi	0.02	0.01	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.23	0.30	1.69	1.10
	I-116	Bi	0.11	0.1	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.28	0.27	1.64	1.10
	I-117	Bi	0.31	0.3	0.3	0.35	0.35	33.3	33.3	2.15	0.23	1.61	1.05

【0136】

表11に示されるように、組成式 $(Ln_d(Ti_{a2}Zr_{b2}Hf_{c2})_{1-d})_xNi_y(Sn_{1-g}X_g)_{100-x-y}$ で表わされる熱電変換材料において、 $Ln=Er$ 、($X=Sb, Bi$)、 $a_2=0.3$ 、 $b_2=0.35$ 、 $c_2=0.35$ 、 $x=y=33.3$ で表わされる種々の組成の熱電変換材料は、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。

【0137】

また、前述の組成において、LnとしてGdまたはNdが含有された熱電変換材料においても、同様に良好な熱電変換特性が確認された。

【0138】

さらに、XとしてAs、Ge、Pb、GaまたはInが含有された熱電変換材料もまた、Lnとして含有される元素によらず、熱電特性は同様に良好であった。

。

【0139】

(実施例 I-118)

p 型熱電変換材料として $\text{CeCoFe}_3\text{Sb}_{12}$ を使用し、n 型熱電変換材料として実施例 I-30 の熱電変換材料を使用して、図 3 に示すような熱電変換素子を作製した。

【0140】

p 型および n 型の各熱電変換材料とも 3.0 mm 角、高さ 10.0 mm に切り出し、各 60 個、全 120 個を $10\text{ 列} \times 12\text{ 行}$ になるよう p, n 交互に並べ、全 120 個を銀電極板で直列に接続した。さらに、銀電極板の他方の面、すなわち熱電変換素子を接合した面の反対面には窒化アルミニウム焼結体板を接合し、終端電極に電流リード線を接合して熱電変換素子を作製した。

【0141】

得られた熱電変換素子について、高温側を 570°C 、低温側を 55°C にして発電特性を評価した。この温度条件における内部抵抗は、 $2.22\ \Omega$ であった。負荷として、この熱電変換モジュールの内部抵抗と同じ $2.22\ \Omega$ の負荷を繋ぐ、整合負荷条件で発電特性を測定した。その結果、発生した電圧は 5.0 V であり、 3.24 A の電流が流れ、 16.2 W の電力が得られ、発電が確認された。

【0142】

(実施例 II)

本実施例においては、p 型の熱電変換材料について説明する。

【0143】

(実施例 II-1)

純度 99.9% の Y、純度 99.9% の Er、純度 99.99% の Ni、および純度 99.99% の Sb を原料として用意し、これを組成式 $\text{Y}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{NiSb}$ になるように秤量した。

【0144】

秤量された原料を混合し、アーク炉内の水冷されている銅製のハースに装填して、 $2 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ の真空度まで真空引きした。その後、純度 99.999% の

高純度 Ar を -0.04 MPa まで導入して減圧 Ar 雰囲気として、アーク溶解した。溶解後、水冷されている銅製のハースで急冷されて得られた金属塊を、石英管に 10^{-4} Pa 以下の高真空中で真空封入し、 1073 K で 72 時間熱処理した。

【0145】

得られた金属塊を粉碎し、内径 20 mm の金型を用いて圧力 50 MPa で成形した。得られた成形体を内径 20 mm のカーボン製モールドに充填し、Ar 雰囲気中、 80 MPa 、 1200°C で 1 時間加圧焼結して、直径 20 mm 円盤状の焼結体を得た。

【0146】

この焼結体を粉末 X 線回折法にて調べたところ、MgAgAs 型結晶構造を有する相を主としていることが確認された。

【0147】

また、得られた焼結体の組成を ICP 発光分光法で分析した所、ほぼ所定の組成であることが確認された。

【0148】

得られた焼結体は以下の方法によって熱電特性を評価した。

【0149】

(1) 抵抗率

焼結体を $2\text{ mm} \times 0.5\text{ mm} \times 18\text{ mm}$ に切断し、電極を形成し直流 4 端子法で測定した。

【0150】

(2) ゼーベック係数

焼結体を $4\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ に切断し、この両端に 2°C の温度差を付け起電力を測定し、ゼーベック係数を求めた。

【0151】

(3) 熱伝導率

焼結体を $\phi 10\text{ mm} \times t 2.0\text{ mm}$ に切断し、レーザーフラッシュ法により熱拡散率を測定した。これとは別に DSC 測定により比熱を求めた。アルキメデス

法により焼結体の密度を求め、これらより熱伝導率を算出した。

【0152】

こうして得られた抵抗率、ゼーベック係数、および熱伝導率の値を用い、前述の数式(1)により無次元性能指数 ZT を求めた。300 K および 700 K における抵抗率、ゼーベック係数、格子熱伝導率、および無次元性能指数は、以下のとおりである。

【0153】

300 K: 抵抗率 $47.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$

ゼーベック係数 $351 \mu \text{ V/K}$

格子熱伝導率 3.18 W/mK

$ZT = 0.02$

700 K: 抵抗率 $2.82 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$

ゼーベック係数 $311 \mu \text{ V/K}$

格子熱伝導率 1.79 W/mK

$ZT = 1.04$

(実施例II-1) で作製された熱電変換材料の無次元性能指数 ZT の温度依存性を、図7中に曲線dとして示す。図示するように最大で1.05程度の無次元性能指数 ZT が得られる。

【0154】

すでに説明したように、既存の熱電変換材料についての無次元性能指数 ZT の最大値は、Bi-Te系材料の1.0である。本実施例においては、 $\text{Y}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{NiSb}$ という組成とすることから、これを越える高性能の熱電変換材料が得られた。これは、本実施例では、ハーフホイスラー化合物 ABX のB元素をNiとしていることから、パワーファクターを大きくすることができたものである。

【0155】

(比較例II-1)

純度99.9%のY、純度99.9%のEr、純度99.99%のPd、および純度99.99%のSbを原料として用意し、これを組成式 $\text{Y}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{Pd}$

Sn になるように秤量した。秤量された原料粉末を用いて、実施例II-1と同様の方法で焼結体を作製し、同様の手法により熱電特性を評価した。300 Kおよび700 Kにおける抵抗率、ゼーベック係数、格子熱伝導率、および無次元性能指数は、以下のとおりである。

【0156】

300 K: 抵抗率 $29.0 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$

ゼーベック係数 $155 \mu \text{ V/K}$

格子熱伝導率 2.97 W/mK

$ZT = 0.00$

700 K: 抵抗率 $2.1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$

ゼーベック係数 $190 \mu \text{ V/K}$

格子熱伝導率 1.29 W/mK

$ZT = 0.57$

本比較例では、ハーフホイスラー化合物ABXのB元素をPdとしていることから、Bi-Te系材料の1.0を越える高性能の熱電変換材料は得られなかった。

【0157】

(実施例II-2 ~ II-31)

組成式 $(\text{Ln}_3\text{S}\text{Ln}_{4-5})\text{NiSb}$ (Ln3, Ln4は、Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Ybの中から選ばれた異なる元素である) で表わされる種々の組成の熱電変換材料を、前述の実施例II-1と同様の手法により作製した。各熱電変換材料について、300 Kおよび700 Kにおける特性を前述と同様にして評価し、得られた結果を下記表12にまとめる。なお、実施例II-1についても同様に表12に示す。

【0158】

【表 12】

表 12

		元素 Ln ₃	元素 Ln ₄	置換量 S	無次元性能指数 ZT	
					300K	700K
実 施 例	II-2	Y	Gd	0.2	0.01	1.00
	II-3	Y	Gd	0.5	0.02	1.01
	II-4	Y	Gd	0.7	0.01	1.00
	II-5	Y	Tb	0.2	0.01	1.01
	II-6	Y	Tb	0.5	0.02	1.02
	II-7	Y	Tb	0.7	0.01	1.02
	II-8	Y	Dy	0.2	0.02	1.01
	II-9	Y	Dy	0.5	0.02	1.03
	II-10	Y	Dy	0.7	0.02	1.02
	II-11	Y	Ho	0.2	0.02	1.02
	II-12	Y	Ho	0.5	0.03	1.03
	II-13	Y	Ho	0.7	0.02	1.01
	II-14	Y	Er	0.2	0.02	1.02
	II-1	Y	Er	0.5	0.02	1.04
	II-15	Y	Er	0.7	0.02	1.03
	II-16	Y	Yb	0.2	0.01	1.01
	II-17	Y	Yb	0.5	0.02	1.02
	II-18	Y	Yb	0.7	0.01	1.01
	II-19	Gd	Tb	0.5	0.01	1.00
	II-20	Gd	Dy	0.5	0.01	1.00
	II-21	Gd	Ho	0.5	0.01	1.01
	II-22	Gd	Er	0.5	0.01	1.02
	II-23	Gd	Yb	0.5	0.02	1.03
	II-24	Tb	Dy	0.5	0.01	1.01
	II-25	Tb	Ho	0.5	0.01	1.01
	II-26	Tb	Er	0.5	0.01	1.02
	II-27	Tb	Yb	0.5	0.02	1.02
	II-28	Dy	Ho	0.5	0.01	1.02
	II-29	Dy	Er	0.5	0.01	1.02
	II-30	Dy	Yb	0.5	0.02	1.03
	II-31	Er	Yb	0.5	0.02	1.02

【0159】

表 12 に示されるように、組成式 $(\text{Ln}_3\text{S}\text{Ln}_{4-3}) \text{NiSb}$ (Ln_3 , Ln_4 は、Y,

Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Ybの中から選ばれる元素)で表される種々の組成の熱電変換材料は、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。

【0160】

(実施例II-32~II-51)

前述の実施例II-1で作製された組成式 $Y_{0.5}Er_{0.5}NiSb$ で表わされる熱電変換材料におけるY, Erの一部を、Be, Mg, Ca, Sr, Baの群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換して、組成式 $(Y_{0.5}Er_{0.5})_{1-a}X_aNiSb$ ($X=Be, Mg, Ca, Sr, Ba$)で表わされる熱電変換材料を、実施例II-1と同様の手法により作製した。

【0161】

各熱電変換材料について、300Kおよび700Kにおける特性を評価し、得られた結果を下記表13に示す。

【0162】

【表 13】

表 13

		置換 元素種 X	置換 元素量 a	無次元性能指数 ZT	
				300K	700K
実施例	II-32	Be	0.003	0.16	1.08
	II-33	Be	0.01	0.17	1.12
	II-34	Be	0.03	0.13	1.10
	II-35	Be	0.10	0.10	1.05
	II-36	Mg	0.003	0.17	1.08
	II-37	Mg	0.01	0.20	1.11
	II-38	Mg	0.03	0.16	1.07
	II-39	Mg	0.10	0.14	1.04
	II-40	Ca	0.003	0.20	1.08
	II-41	Ca	0.01	0.22	1.12
	II-42	Ca	0.03	0.20	1.09
	II-43	Ca	0.10	0.17	1.04
	II-44	Sr	0.003	0.17	1.07
	II-45	Sr	0.01	0.20	1.11
	II-46	Sr	0.03	0.16	1.05
	II-47	Sr	0.10	0.14	1.02
	II-48	Ba	0.003	0.15	1.05
	II-49	Ba	0.01	0.18	1.09
	II-50	Ba	0.03	0.15	1.06
	II-51	Ba	0.10	0.12	1.01

【0163】

表 13 に示されるように、組成式 $(Y_{0.5}Er_{0.5})_{1-a}X_aNiSb$ ($X=Be, Mg, Ca, Sr, Ba$) で表わされる熱電変換材料は、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。つまり、実施例 II-2 ~ II-31 の熱電変換材料の Ln3, Ln4 の一部を、Be, Mg, Ca, Sr, Ba の群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換した組成においても同様に良好な熱電特性を有することが確認された。

【0164】

(実施例 II-52 ~ II-63)

組成式 $Y_{0.5}Er_{0.5}NiSb$ で表わされる熱電変換材料における Ni の一部を、

Co, Rh, Ir の群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換して、組成式 ($Y_{0.5}Er_{0.5})Ni_{1-b}Z_bSb$ ($Z=Co, Rh, Ir$) で表わされる熱電変換材料を実施例II-1と同様の手法により作製した。

【0165】

各熱電変換材料について、300Kおよび700Kにおける特性を評価し、得られた結果を下記表14に示す。

【0166】

【表14】

表14

		置換 元素種 x	置換 元素量 a	無次元性能指数 ZT	
				300K	700K
実 施 例	II-52	Co	0.003	0.19	1.09
	II-53	Co	0.01	0.21	1.13
	II-54	Co	0.03	0.19	1.11
	II-55	Co	0.10	0.15	1.06
	II-56	Rh	0.003	0.18	1.07
	II-57	Rh	0.01	0.20	1.11
	II-58	Rh	0.03	0.17	1.05
	II-59	Rh	0.10	0.15	1.02
	II-60	Ir	0.003	0.16	1.05
	II-61	Ir	0.01	0.19	1.10
	II-62	Ir	0.03	0.16	1.04
	II-63	Ir	0.10	0.13	1.01

【0167】

表14に示されるように、組成式 ($Y_{0.5}Er_{0.5})Ni_{1-b}Z_bSb$ ($Z=Co, Rh, Ir$) で表される熱電変換材料は、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。つまり、実施例II-2~II-31の熱電変換材料のNiの一部を、Co, Rh, Irの群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換した組成においても、同様に良好な熱電特性を有することが確認された。

【0168】

実施例II-53で作製された熱電変換材料の無次元性能指数ZTの温度依存性を、曲線eとして図7のグラフに示した。実施例II-53の熱電変換材料は、実

施例II-1の熱電変換材料よりも無次元性能指数 ZT が高い。これは、10価のNiを9価のCoで置換したため、キャリア濃度が増加し、抵抗率が小さくなったためであると推測される。

【0169】

(実施例II-64~II-79)

組成式 $Y_{0.5}Er_{0.5}NiSb$ で表される熱電変換材料におけるSbの一部を、Si, Ge, Sn, Pbの群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換して、組成式 $(Y_{0.5}Er_{0.5})NiSb_{1-c}T_c$ ($T=Si, Ge, Sn, Pb$) で表される熱電変換材料を実施例II-1と同様の手法により作製した。

【0170】

各熱電変換材料について、300Kおよび700Kにおける特性を評価し、得られた結果を下記表15に示す。

【0171】

【表 15】

表 15

		置換 元素種 x	置換 元素量 a	無次元性能指数 ZT	
				300K	700K
実 施 例	II-64	Si	0.003	0.15	1.06
	II-65	Si	0.01	0.17	1.09
	II-66	Si	0.03	0.14	1.05
	II-67	Si	0.10	0.12	1.01
	II-68	Ge	0.003	0.17	1.08
	II-69	Ge	0.01	0.20	1.11
	II-70	Ge	0.03	0.19	1.06
	II-71	Ge	0.10	0.16	1.03
	II-72	Sn	0.003	0.17	1.07
	II-73	Sn	0.01	0.22	1.11
	II-74	Sn	0.03	0.19	1.05
	II-75	Sn	0.10	0.16	1.02
	II-76	Pb	0.003	0.15	1.05
	II-77	Pb	0.01	0.20	1.09
	II-78	Pb	0.03	0.15	1.06
	II-79	Pb	0.10	0.12	1.01

【0172】

表 15 に示されるように、組成式 $(Y_{0.5}Er_{0.5})NiSb_{1-c}T_c$ ($T=Si, Ge, Sn, Pb$) で表される熱電変換材料で、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。実施例 II-2 ~ II-31 の熱電変換材料の Sb の一部を、Si, Ge, Sn, Pb の群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換した組成においても、同様に良好な熱電特性を有することが確認された。

【0173】

(実施例 II-80)

p 型熱電変換材料として実施例 II-53 の熱電変換材料を使用し、n 型熱電変換材料としては、組成式 $(Ti_{0.3}Zr_{0.35}Hf_{0.35})_{0.99}Ta_{0.1}NiSn$ で表わされる組成の熱電変換材料を使用して、図 3 に示すような熱電変換素子を作製した。この n 型熱電変換材料は、実施例 I-31 に相当する。

【0174】

p型およびn型の各熱電変換材料とも3.0mm角、高さ10.0mmに切り出し、各60個、全120個を10列×12行になるようp, n交互に並べ、全120個をSUS410電極板で直列に接続した。さらに、銀電極板の他方の面、すなわち熱電変換素子を接合した面の反対面には窒化アルミニウム焼結体板を接合し、終端電極に電流リード線を接合して熱電変換素子を作製した。

【0175】

得られた熱電変換素子について、高温側を570℃、低温側を55℃にして発電特性を評価した。この温度条件における内部抵抗は、1.51Ωであった。負荷として、この熱電変換モジュールの内部抵抗と同じ1.51Ωの負荷を繋ぐ、整合負荷条件で発電特性を測定した。その結果、発生した電圧は5.68Vであり、3.76Aの電流が流れ、21.3Wの電力が得られ、熱電池として良好な発電特性を有することが確認された。

【0176】

(実施例II-81)

n型の熱電変換材料を $\text{Ce}_{0.2}(\text{Co}_{0.97}\text{Pd}_{0.03})_4\text{Sb}_{12}$ に変更した以外は、前述の実施例II-80と同様の手法により熱電変換素子を作成した。ここで用いたn型の熱電変換材料は、従来の材料であり、ハーフホイッスラー化合物を主相としない。

【0177】

得られた熱電変換素子について、前述と同様の条件で発電特性を評価した。この温度条件における内部抵抗は、1.23Ωであった。負荷として、この熱電変換モジュールの内部抵抗と同じ1.23Ωの負荷を繋ぐ、整合負荷条件で発電特性を測定した。その結果、発生した電圧は4.87Vであり、3.96Aの電流が流れ、19.3Wの電力が得られ、発電が確認された。

【0178】

(従来例)

p型の熱電変換材料を $\text{CeCoFe}_3\text{Sb}_{12}$ に変更した以外は、前述の実施例II-81と同様の手法により熱電変換素子を作成した。ここで用いたp型の熱

電変換材料は、従来の材料でありハーフホイッスラー化合物を主相としない。

【0179】

得られた熱電変換素子について、前述と同様の条件で発電特性を評価した。この温度条件における内部抵抗は、 $1.43\ \Omega$ であった。負荷として、この熱電変換モジュールの内部抵抗と同じ $1.43\ \Omega$ の負荷を繋ぐ、整合負荷条件で発電特性を測定した。その結果、発生した電圧は 4.80 V であり、 3.37 A の電流が流れた。電力は、 16.1 W にとどまっていた。

【0180】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の一態様によれば、ハーフホイッスラー化合物を主相とする材料において、高いゼーベック係数と低い抵抗率とを維持しつつ熱伝導率を十分に低減して、無次元性能指数 ZT の大きな熱電変換材料、およびこれを用いた熱電変換素子が提供される。

【0181】

本発明により、強い毒性を有する元素を含有せず、安全性が高く、安価であり、しかも、熱電変換材料としての性能が極めて優れた熱電変換材料が得られる。かかる熱電変換材料を用いることによって、熱電変換素子、熱電変換モジュールを容易に作製することが可能となり、その工業的価値は絶大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ハーフホイッスラー ABX の構造を表わす模式図。

【図2】 本発明の一実施形態にかかる熱電変換素子を表わす模式図。

【図3】 本発明の他の実施形態にかかる熱電変換素子を表わす模式図。

【図4】 本発明の他の実施形態にかかる熱電変換素子を表わす模式図。

【図5】 本発明の他の実施形態にかかる熱電変換素子を表わす模式図。

【図6】 本発明の一実施形態にかかる熱電変換材料の無次元性能指数の温度依存性を表わすグラフ図。

【図7】 本発明の他の実施形態にかかる熱電変換材料の無次元性能指数の温度依存性を表わすグラフ図。

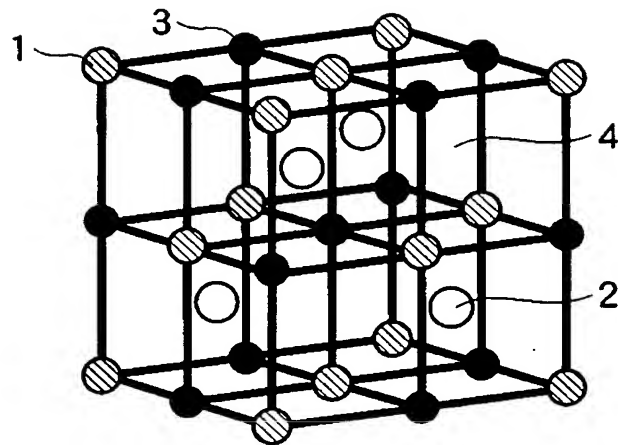
【符号の説明】

1 … A 元素， 2 … B 元素， 3 … X 元素， 4 … 空孔， 8 … p 型熱電変換材料， 9 …
n 型熱電変換材料， 1 0， 1 9 … 電極， 1 1 … 絶縁性基板， 1 4 … ホール， 1 5
… 電子， 1 6 … 熱電変換素子， 2 0 … 負荷， 2 1 … 電流， 2 2 … 直流電源， 2 3
… 電流。

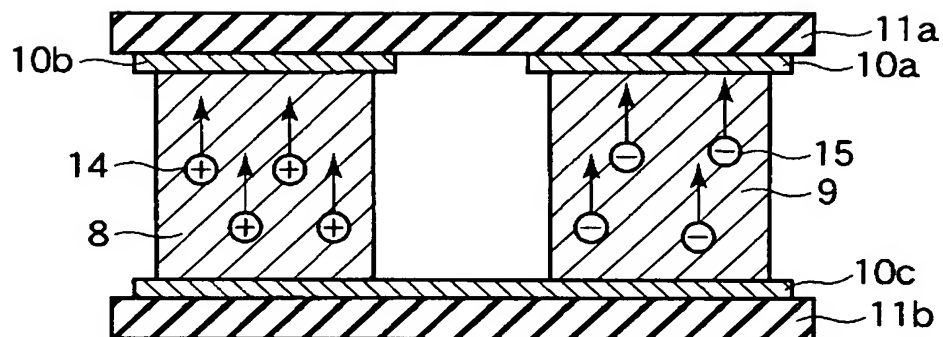
【書類名】

図面

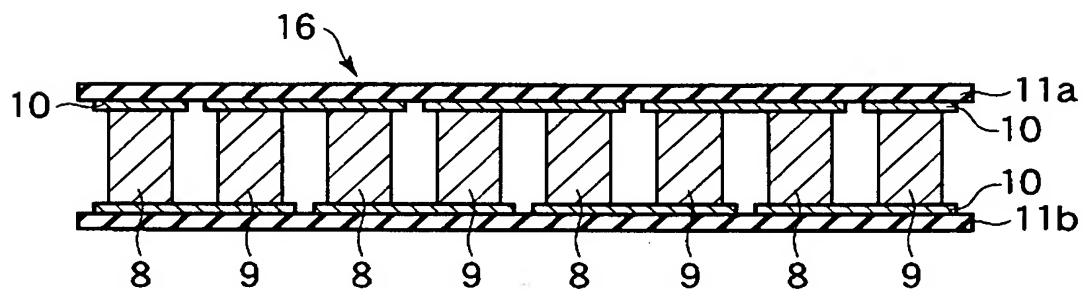
【図 1】



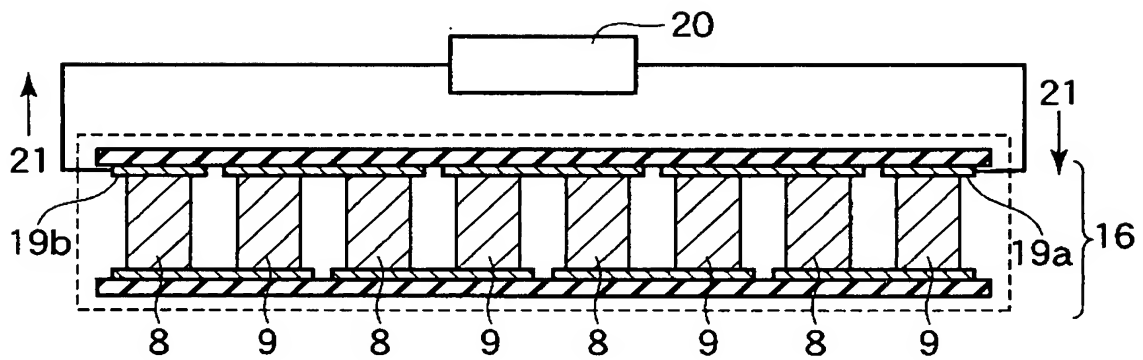
【図 2】



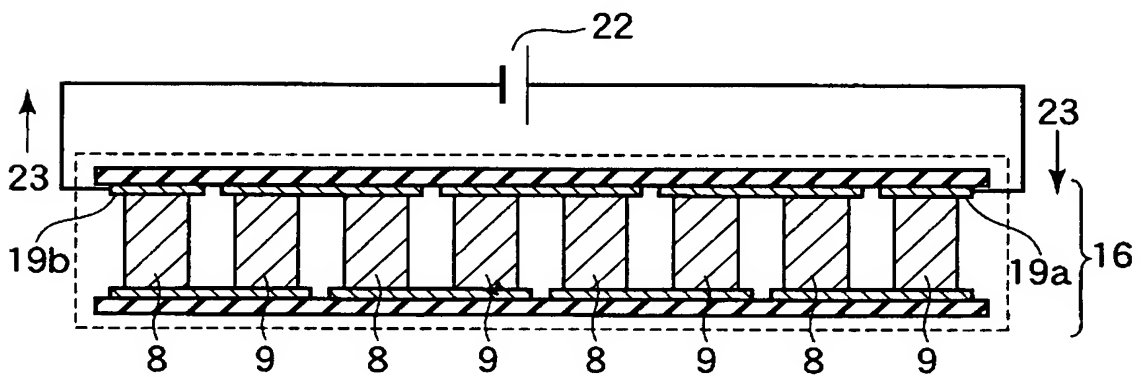
【図 3】



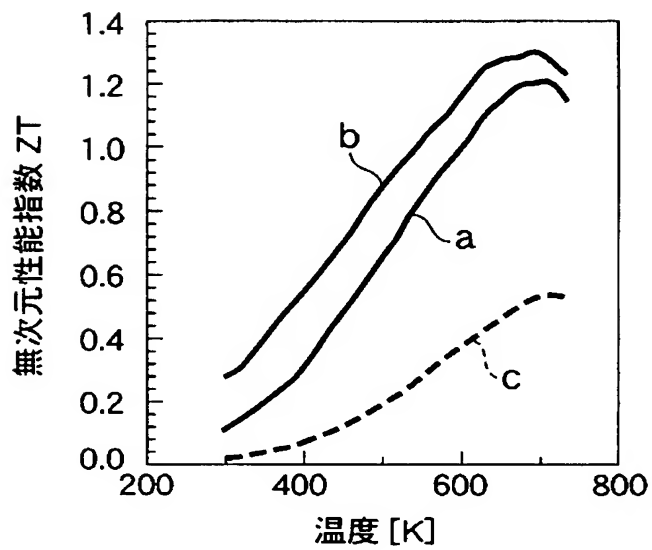
【図 4】



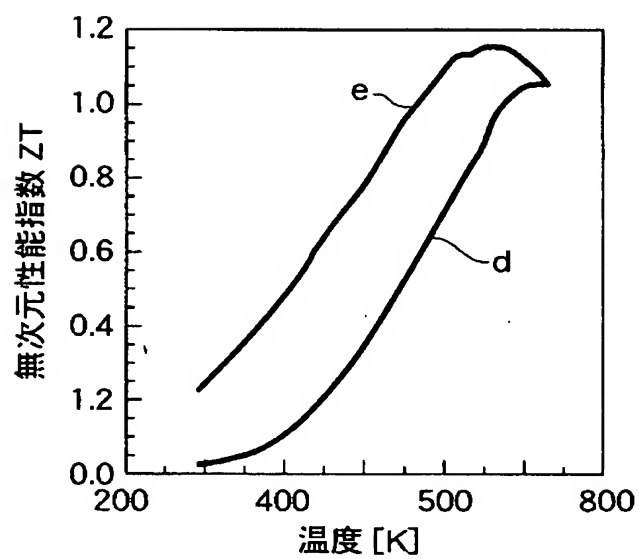
【図 5】



【図 6】



【図 7】

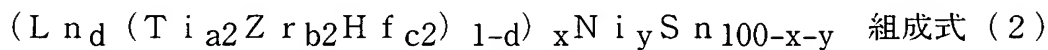
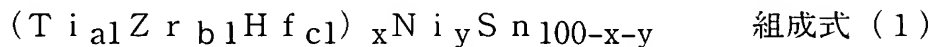


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハーフホイスラー化合物を主相とする材料において、高いゼーベック係数と低い抵抗率とを維持しつつ熱伝導率を十分に低減して、無次元性能指数 ZT の大きな熱電変換材料を提供する。

【解決手段】 下記組成式 (1) または下記組成式 (2) で表わされ、MgAgAs 型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする。



(ここで、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 1$ 、 $a1 + b1 + c1 = 1$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ 、Ln は Y および希土類元素からなる群から選択される少なくとも一種であり、 $0 \leq a2 \leq 1$ 、 $0 \leq b2 \leq 1$ 、 $0 \leq c2 \leq 1$ 、 $a2 + b2 + c2 = 1$ 、 $0 < d \leq 0.3$ である。)

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-201294
受付番号	50301225223
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 15 年 7 月 29 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000003078
【住所又は居所】	東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】	株式会社東芝

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100058479
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	鈴江 武彦

【選任した代理人】

【識別番号】	100091351
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】	100088683
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】	100108855
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	蔵田 昌俊

【選任した代理人】

【識別番号】	100084618
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	村松 貞男



【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許
綜合法律事務所内

【氏名又は名称】 橋本 良郎



特願 2003-201294

出願人履歴情報

識別番号

[000003078]

1. 変更年月日

2001年 7月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目1番1号

氏 名

株式会社東芝